

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-29998

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 5/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 7 1

3 4 8

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全22頁)

(21)出願番号

特願平6-183923

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(22)出願日

平成6年(1994)7月13日

(72)発明者 鈴木 康夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

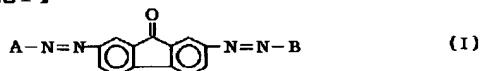
(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

【構成】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層がτ型無金属フタロシアニン顔料と下記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



(式中、A、Bは構造が異なるカプラー残基を表わす。)

【効果】 本発明の電子写真感光体は可視域から近赤外域まで広域な波長域にわたりパンクロかつ極めて高感度なものであるとともに、連続使用時の電位安定性も優れるものである。

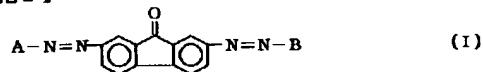
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層が π 型無金属フタロシアニン顔料と下記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



(式中、A、Bは構造が異なるカプラー残基を表わす。)

【発明の詳細な説明】

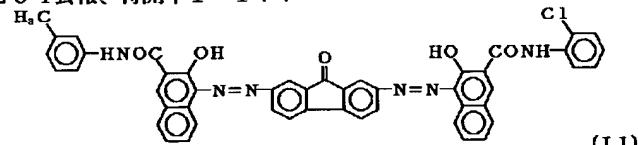
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは可視域から近赤外域まで広域な波長域にわたって極めて高感度であるパンクロマチックな電子写真感光体に関する。

【0002】

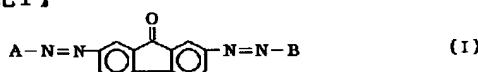
【従来の技術】従来、電子写真感光体用の光導電性素材として、Se、CdS、ZnO等の無機材料から用いられてきたが、光感度、熱安定性、毒性等の問題をもつことから、近年では有機光導電性材料を用いた電子写真感光体の開発が盛んに行なわれており、電荷発生材料および電荷輸送材料を含有する感光層を有する電子写真感光体は、すでに実用化されるに到っている。一方、電子写真感光体には、レーザープリンター、デジタル複写機等の半導体レーザーを光源とする電子写真装置の出現、さらに感光体の共通化といった観点から可視域から、近赤外域まで幅広い分光感度特性を持つことが要求され始めている。

【0003】従来、これら感光体に用いる電荷発生材料として、異なるスペクトル領域で分光感度特性を有する2種類以上の顔料を用いることが提案されている。例えば、特開昭63-148264公報、特開平1-177*



【0006】本発明の電子写真感光体の感光層にはさら
に下記一般式(I)で示されるジスアゾ顔料が含有され
る。

【化1】



(式中、A、Bは構造が異なるカプラー残基を表わす。)

【0007】一般式(I)中、カプラーAおよびBの好
ましい例として、下記一般式(III)～(VIII)で示す

* 53号公報、特開平3-37658号公報、特開平1-270060号公報等が挙げられる。しかしながら、2種類以上の顔料を電荷発生材料として用いることにより、分光感度域は広がるもの、感度がフラットなものでなかったり、感度が局所的に著しく低下したり、逆に顔料自身の特性が生かせないといった問題が生じるものであり、十分なものではなかった。また、感度的にも十分なものとは言えない。

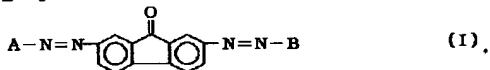
【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来の問題点を解決するものである。したがって、本発明の目的は、可視域から近赤外域まで幅広くフラットな分光感度を有し、かつ極めて高感度である電子写真感光体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層が π 型無金属フタロシアニン顔料と下記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

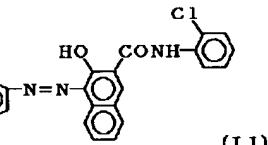
【化1】



(式中、A、Bは構造が異なるカプラー残基を表わす。)また、本発明によれば、好ましくは前記感光層が、電荷発生層と電荷輸送層を有し、少なくとも前記電荷発生層が π 型無金属フタロシアニン顔料と前記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料を含有する上記電子写

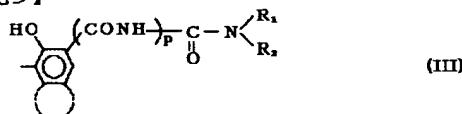
30 真感光体が提供される。更に、本発明によれば、好ましくは前記ジスアゾ顔料が下記式(III)で表わされる化合物である上記電子写真感光体が提供される。

【化2】



※カプラー残基が挙げられる。

【化3】



【化4】

【化5】

【化6】

【化7】

【化8】

【化9】

【化10】

【化11】

【化12】

【化13】

【化14】

【化15】

【化16】

【化17】

【化18】

【化19】

【化20】

【化21】

【化22】

【化23】

【化24】

【化25】

【化26】

【化27】

【化28】

【化29】

【化30】

【化31】

【化32】

【化33】

【化34】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】

【化43】

【化44】

【化45】

【化46】

【化47】

【化48】

【化49】

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】

【化54】

【化55】

【化56】

【化57】

【化58】

【化59】

【化60】

【化61】

【化62】

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

【化68】

【化69】

【化70】

【化71】

【化72】

【化73】

【化74】

【化75】

【化76】

【化77】

【化78】

【化79】

【化80】

【化81】

【化82】

【化83】

【化84】

【化85】

【化86】

【化87】

【化88】

【化89】

【化90】

【化91】

【化92】

【化93】

【化94】

【化95】

【化96】

【化97】

【化98】

【化99】

【化100】

【化101】

【化102】

【化103】

【化104】

【化105】

【化106】

【化107】

【化108】

【化109】

【化110】

【化111】

【化112】

【化113】

【化114】

【化115】

【化116】

【化117】

【化118】

【化119】

【化120】

【化121】

【化122】

【化123】

【化124】

【化125】

【化126】

【化127】

【化128】

【化129】

【化130】

【化131】

【化132】

【化133】

【化134】

【化135】

【化136】

【化137】

【化138】

【化139】

【化140】

【化141】

【化142】

【化143】

【化144】

【化145】

【化146】

【化147】

【化148】

【化149】

【化150】

【化151】

【化152】

【化153】

【化154】

【化155】

【化156】

【化157】

【化158】

【化159】

【化160】

【化161】

【化162】

【化163】

【化164】

【化165】

【化166】

【化167】

【化168】

【化169】

【化170】

【化171】

【化172】

【化173】

【化174】

【化175】

【化176】

【化177】

【化178】

【化179】

【化180】

【化181】

【化182】

【化183】

【化184】

【化185】

【化186】

【化187】

【化188】

【化189】

【化190】

【化191】

【化192】

【化193】

【化194】

【化195】

【化197】

【化198】

【化199】

【化200】

【化201】

【化202】

【化203】

【化204】

【化205】

【化206】

【化207】

【化208】

【化209】

【化210】

【化211】

【化212】

【化213】

【化214】

【化215】

【化216】

【化217】

【化218】

【化219】

【化220】

【化221】

【化222】

【化223】

【化224】

【化225】

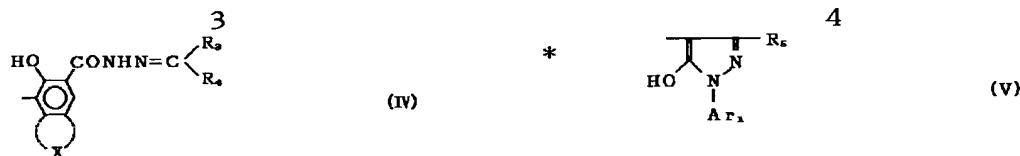
【化226】

【化227】

【化228】

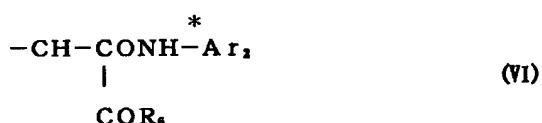
【化229】

【化230】

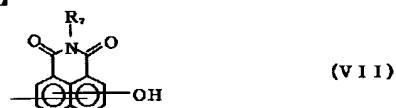


【化6】

〔化5〕



【化7】



[48]



【0008】一般式(III)および(IV)中、Xはベンゼン環と縮合して置換基を有してもよいナフタレン環、アントラセン環、カルバゾール環、ベンズカルバゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環等の炭化水素環または複素環基を形成するに必要な残基を表わす。一般式(VIII)中、Yは置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基ないしは窒素原子を環内の含む2価の複素環基を表わす。

【0009】一般式(III)および(IV)中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基を表わし、R₁とR₂、R₃とR₄は共に窒素原子を結合して窒素原子を環内に含む環状アミノ基を形成してもよい。

【0010】一般式(V)中、R₅は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基を表わす。

「おおお、舞丸（むらわ）（むらわ）市、福（ふく）山（さん）市、

10※換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基を表わす。一般式(V)、(VI)中、 Ar_1 、 Ar_2 は置換基を有してもよいアリール基、または複素環基を表わす。一般式(III)中、 p は0または1を表わす。

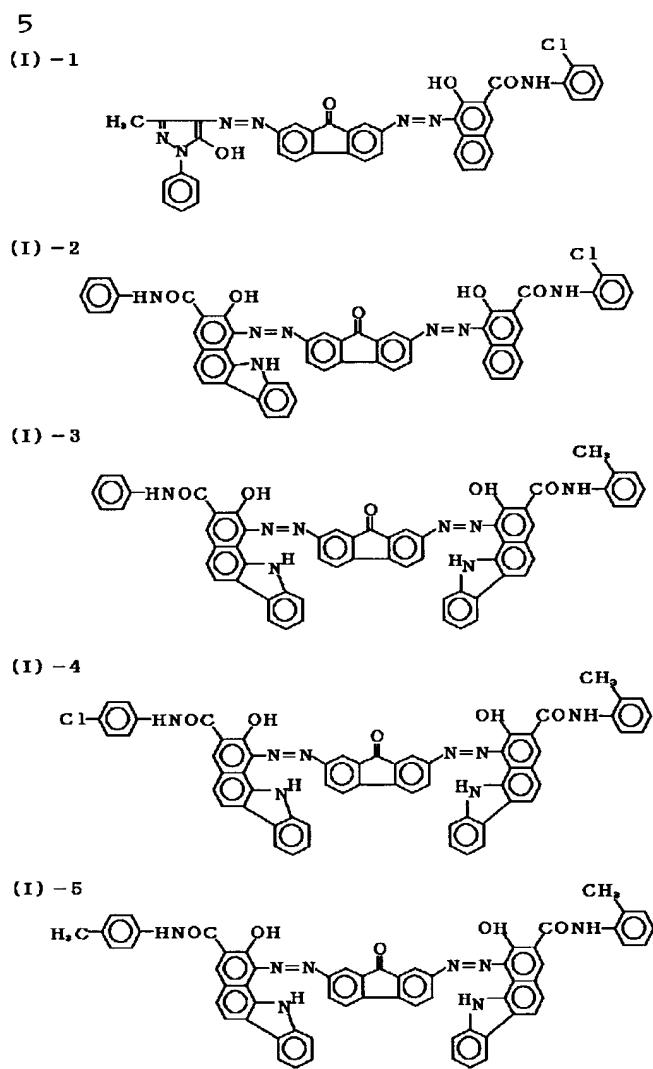
【0012】前記表現のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピルなどの基、アラルキル基としてはベンジル、フェネチルなどの基、アリール基としてはフェニル、ナフチル、アンスリルなどの基、複素環基としてはピリジル、チエニル、チアゾリル、カルバゾリル、ベン

20 ゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリルなどの基が挙げられ、窒素原子を環内に含む環状アミノ基としてはピロール、ピロリン、ピロリジン、ピロリドン、インドール、インドリル、カルバゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラゾリン、オキサジン、フェノキサジンなどが挙げられる。

【0013】また、置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどのジアルキルアミノ基、フェニルカルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチルなどのハロメチル基などが挙げられる。

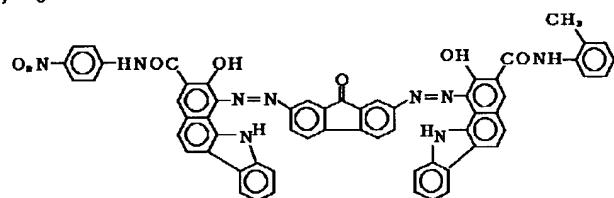
30 ノ ジエチルアミノなどのジアルキルアミノ基 フェニ

【表1-（1）】

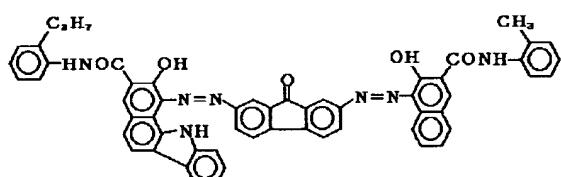


【表1-(2)】

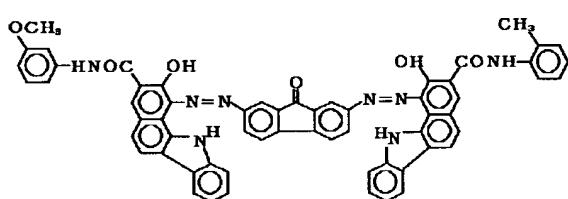
(I)-6



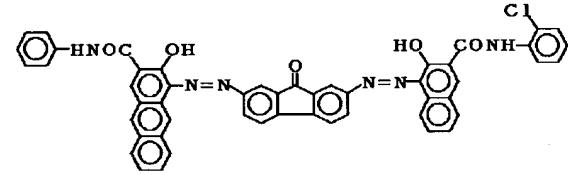
(I)-7



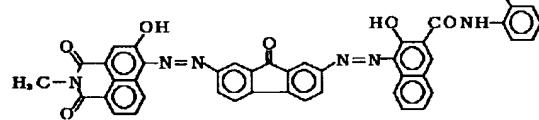
(I)-8



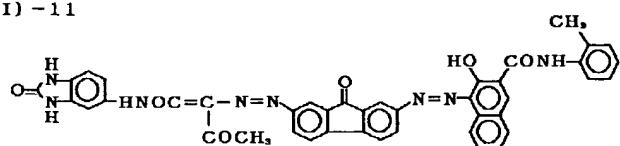
(I)-9



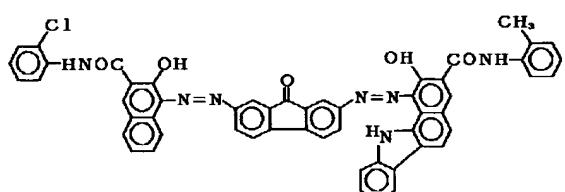
(I)-10



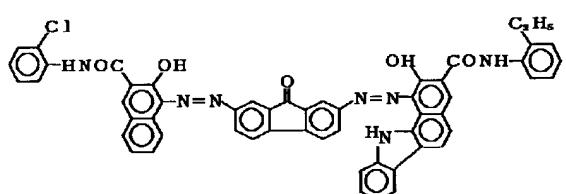
【表1-(3)】

(I) - 11
9

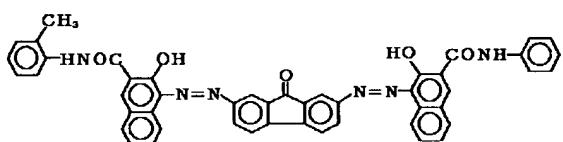
(I) - 12



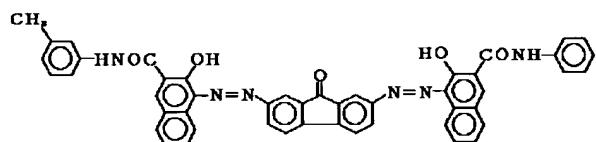
(I) - 13



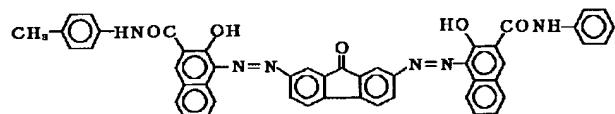
(I) - 14



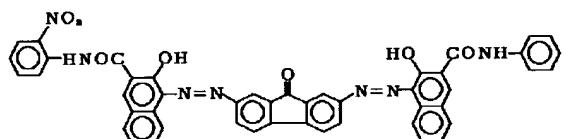
(I) - 15



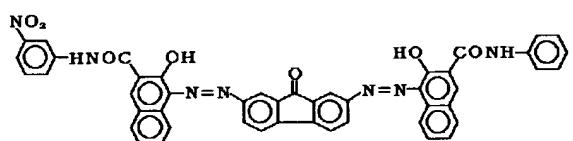
【表1-(4)】

11
(I)-16

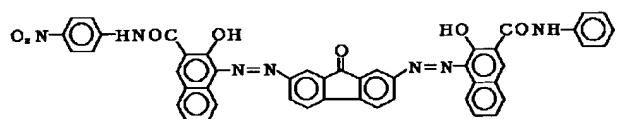
(I)-17



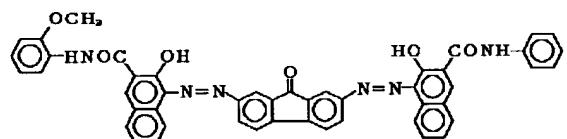
(I)-18



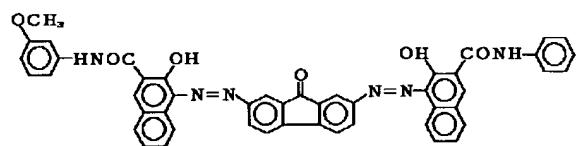
(I)-19



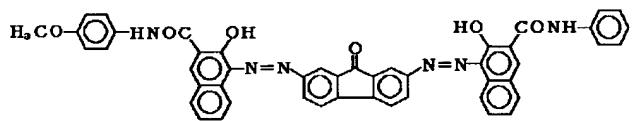
(I)-20



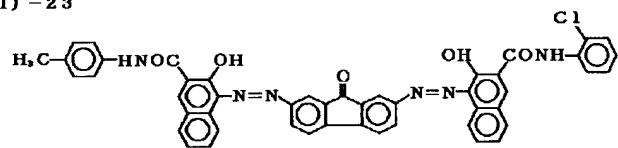
【表1-(5)】

13
(I)-21

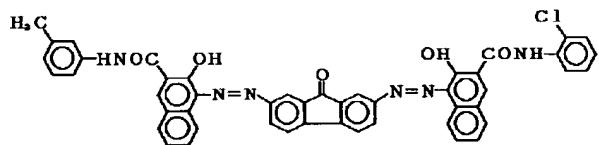
(I)-22



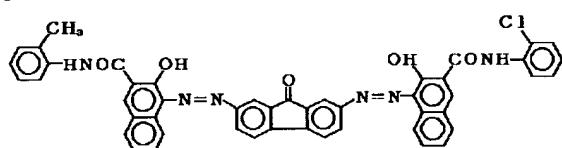
(I)-23



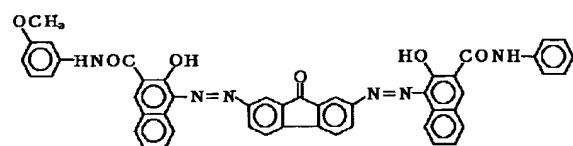
(I)-24



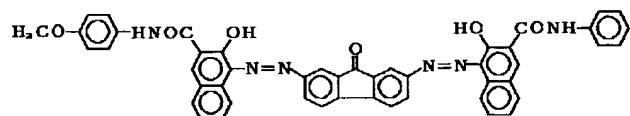
(I)-25



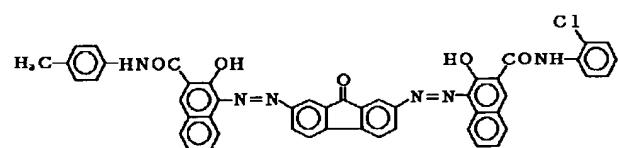
【表1-(6)】

(I) - 21
15

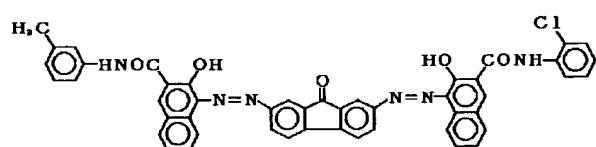
(I) - 22



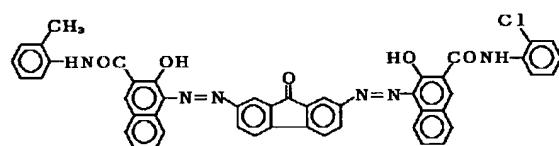
(I) - 23



(I) - 24

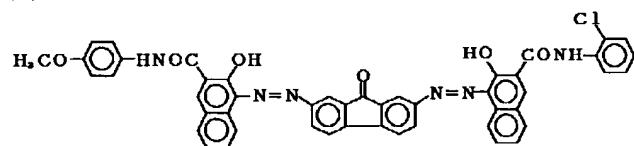


(I) - 25

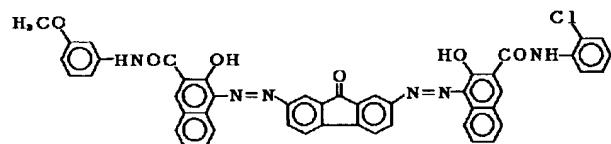


【表1-(7)】

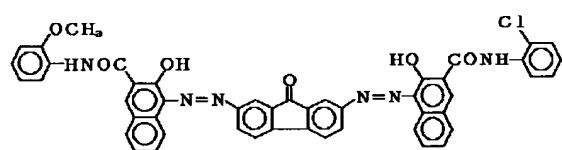
(I)-26



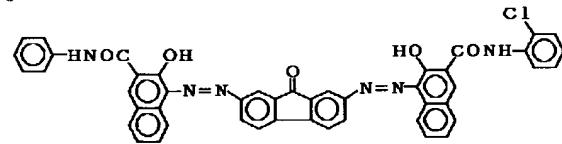
(I)-27



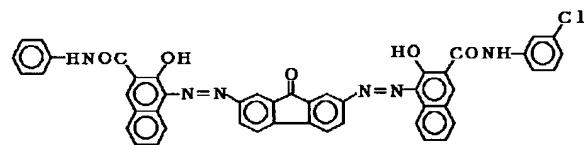
(I)-28



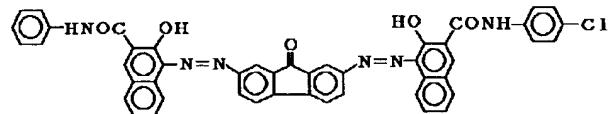
(I)-29



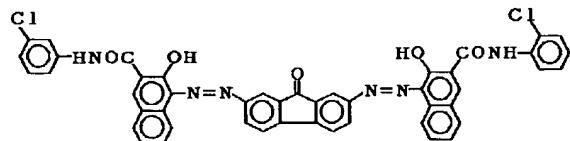
(I)-30



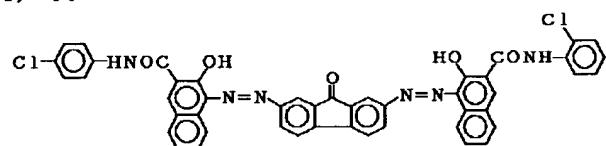
【表1-(8)】

19
(I)-31

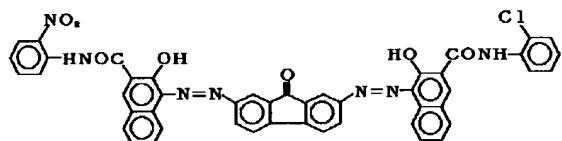
(I)-32



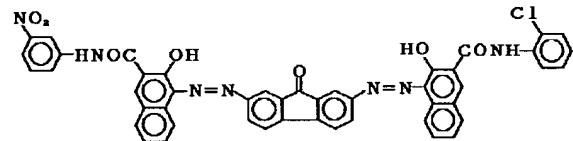
(I)-33



(I)-34

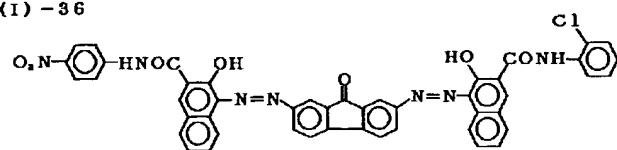


(I)-35

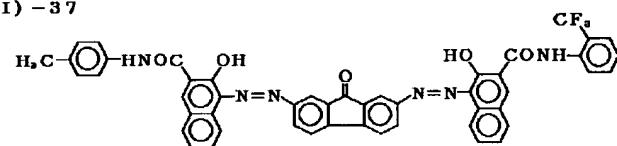


【表1-(9)】

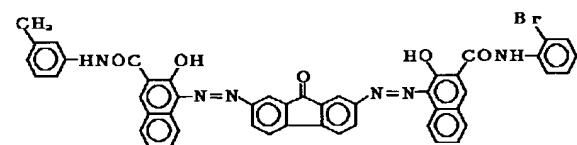
(I)-36



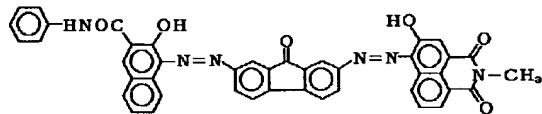
(I)-37



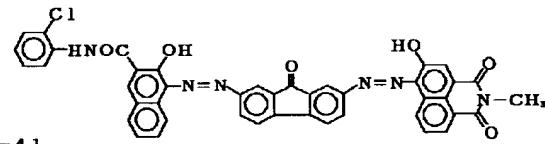
(I)-38



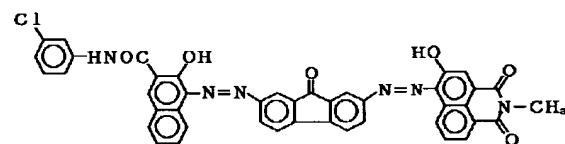
(I)-39



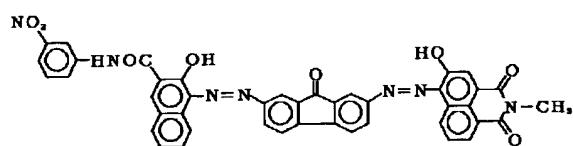
(I)-40



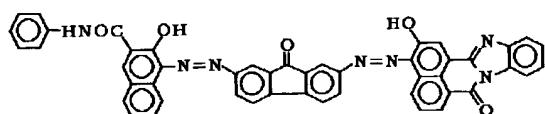
(I)-41



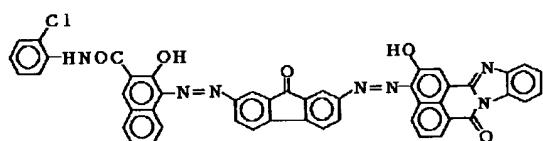
【表1-(10)】

23
(I)-42

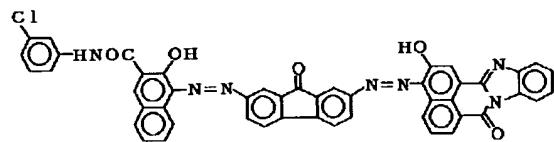
(I)-43



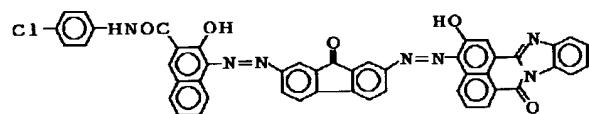
(I)-44



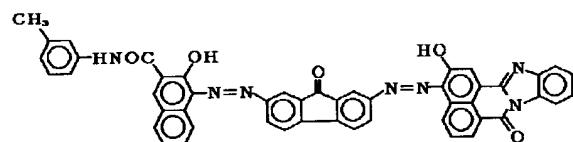
(I)-45



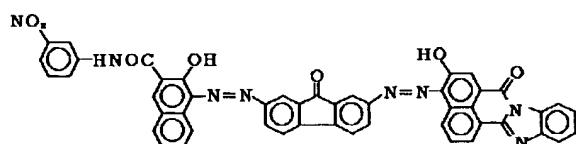
(I)-46



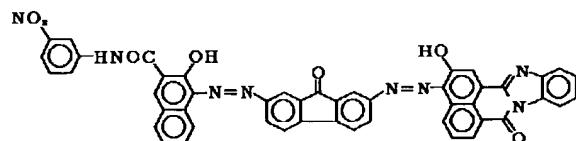
(I)-47



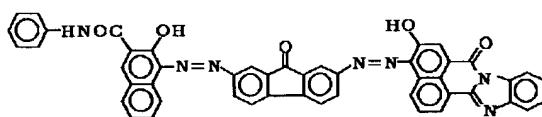
【表1-(11)】

25
(I)-48

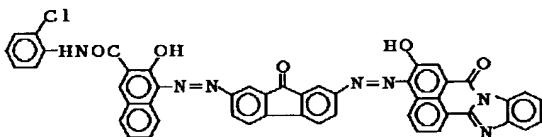
(I)-49



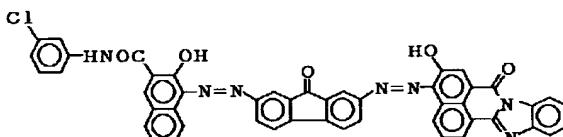
(I)-50



(I)-51



(I)-52



【0015】一般式(1)で示すジスアゾ顔料は、相当するジアゾニウム塩化合物とAまたはBに相当するカブラーとを2段階に順次反応させるか、あるいは最初のAまたはBとのカップリング反応によって得られるジアゾニウム塩化合物を単離した後、さらに残りのカブラーを反応させることによって得ることが出来る。また、本発明に使用される τ 型無金属フタロシアニンは特開昭58-182639号公報等に記載されているものであり、 α 型無金属フタロシアニンをポリエチレングリコール中加熱しながら湿式ミリング処理する事によって得ることが出来る。

【0016】以下、本発明を図面に沿って説明する。図1は本発明の電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上に τ 型無金属フタロシアニン顔料と本発明に係る一般式(1)で表わされるジスアゾ化合物を含有する感光層15を積層した構成をとっている。図2は本発明の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11と感光層15の間に中間層13が設けられている。図3、図4は本発明の別の構成例を示す断面図であり、感光層15が本発明に係る τ 型無金属フタロシアニン顔料を含有する電荷発生層17と、本発明に係るジスアゾ顔料を含有する電荷輸送層19の積層で構成されている。図5は、本発明のさらに別の構成例を示す断面図であり、感光層15の上に保護層21を設けたものである。

* ロシアニン顔料を含有する電荷発生層17と、本発明に係るジスアゾ顔料を含有する電荷輸送層19の積層で構成されている。図5は、本発明のさらに別の構成例を示す断面図であり、感光層15の上に保護層21を設けたものである。

【0017】導電性支持体11としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルド、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体11として用いることができる。

【0018】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な接着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性

26

27

支持体11として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITO、導電性酸化チタンなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、THF、MD C、MEK、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0019】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリアプロビレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体11として良好に用いることができる。電荷発生層17は、 τ 型無金属フタロシアニン顔料と前記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料のみから形成されていても、あるいは τ 型無金属フタロシアニン顔料と前記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料が結着樹脂中に分散されて形成されていても良い。したがって、電荷発生層17はこれら成分を適当な溶剤中にポールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体11あるいは中間層13上に塗布し、乾燥することにより形成される。 τ 型無金属フタロシアニンと前記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料の含有比は5:1~1:5であることが好ましい。

5:1よりX型無金属フタロシアニンが多いと可視域感度が不足し、1:5よりジスアゾ顔料が多いと近赤外域感度が低下するようになる。

【0020】電荷発生層17に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、

28

セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等があげられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。また、電荷発生層の膜厚は0.01~5μm、好ましくは0.1~2μmである。

【0021】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等があげられる。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。なお、電荷発生層塗布液としては、 τ 型無金属フタロシアニン顔料および前記一般式(I)で表わされるジスアゾ顔料を別々に分散処理し、塗工液を作成した後に混合し、これを電荷発生層塗布液としてもよいが、これら2種の顔料を同時に粉碎あるいは混合、ミリング処理を行なって作成したものを電荷発生層塗布液としたほうが、作成した感光体はより高感度なものが得られるようになる。この理由については明らかではないが、粉碎あるいは混合、ミリング処理を行なうことにより、顔料間での相互作用が生じやすくなり、電荷発生効率が向上することにより感度が向上するものと考えられる。

【0022】電荷輸送層19は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0023】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質がある。電荷輸送物質としては、例えばクロロアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0024】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- α -カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ビレン-ホルムアルデヒド総合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、

29

α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、9-エチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ビレン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0025】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0026】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5~50 μm 程度とすることが好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

【0027】本発明においては電荷輸送層19中に可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤を添加しても良い。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどの一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は結着樹脂100重量部に対して0~30重量部程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどのシリコーンオイル類や、側鎖にパーカロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用でき、その使用量は結着樹脂100重量部に対して0~1重量部が適当である。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、硫黄系化合物、燐系化合物、ヒンダードアミン系化合物等、一般的の樹脂に使用される酸化防止剤がそのまま使用でき、その使用量は結着樹脂100重量部に対して0~5重量部程度が適当である。

【0028】次に感光層15が単層構成の場合について述べる。この場合も多くの電荷発生物質と電荷輸送物質よりも機能分離型のものがあげられる。即ち、電荷発生物質には π 型無金属フタロシアニン顔料及び前記一般式(1)で示されるジスアゾ顔料を、電荷輸送物質にはさきに例示した化合物を用いることができる。单層感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂

30

を適當な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0029】結着樹脂としては、先に電荷輸送層19で挙げた結着樹脂をそのまま用いるほかに、電荷発生層17で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。ビリリウム系染料、ビスフェノール系、ポリカーボネートから形成される共晶錯体に正孔輸送物質を添加した感光体も單層感光体として用いることができる。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は50~150重量部が好ましい。单層感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質、結着樹脂をテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコートなどで塗工して形成できる。单層感光層の膜厚は、5~50 μm 程度が適當である。

【0030】本発明においては、図2に示されるように、導電性支持体11と、感光層15との間に中間層13を設けることができる。中間層13は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般的の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、中間層13にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニア、酸化スズ、酸化シンジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてよい。

【0031】これらの中間層13は前述の感光層の如く適當な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の中間層13として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤、チタニルキレート化合物、ジルコニアキレート化合物、チタニルアルコールキシド化合物等の有機金属化合物も使用することもできる。この他、本発明の中間層13には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリバラキシリレン(パリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ITO 、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。中間層13の膜厚は0~10 μm が適當である。

【0032】保護層21は感光体の耐久性向上の目的で設けられ、これに使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリ

31

アセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエンースチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エボキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコーン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1~10μm程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【0033】本発明においては感光層と保護層との間に別の中間層(図示せず)を設けることも可能である。前記別の中間層には一般結着樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としてはポリアミド、アルコール可溶性ナイロン樹脂、水溶性ビニルブチラール樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。前記別の中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお中間層の厚さは0.05~2μm程度が適当である。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。

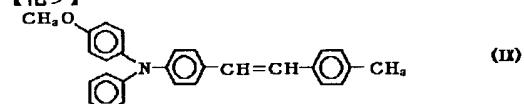
【0035】実施例1

アルコール可溶性ポリアミド(CM-8000;東レ社製)3重量部をメタノール/n-ブタノール=8/2(v/o比)の混合溶媒100重量部に加熱溶解し、中間層用塗工液を作成した。これを厚さ0.2mmのアルミ板(A1080;(住友軽金属社製)上に塗布、100℃、20分間乾燥して厚さ0.1μmの中間層を作成した。次に、ブチラール樹脂(エスレックBL-1;積水化学社製)3重量部をシクロヘキサン150重量部に溶解し、これに例示化合物(1)-24のジスアゾ顔料6重量部を加え、ボールミルにより120時間分散した。さらにシクロヘキサン300重量部を加え3時間分散を行ない、ジスアゾ顔料を含有する電荷発生層用塗工液(A液)を作成した。さらにまた、ブチラール樹脂(エスレックBL-1;積水化学社製)3重量部をシクロヘキサン150重量部に溶解し、これにτ型無金属フタロシアニン(東洋インキ化学社製)6重量部を加え、超音波分散により5時間分散した。さらにシクロヘキサン300重量部を加え1時間分散を行ない、τ型無金属フタロシアニンを含有する電荷発生層用塗工液(B液)を作成した。以上のように作成したA液とB液

32

を等量、攪拌しながら混合し、本発明の電荷発生層用塗工液を作成した。こうして得られた電荷発生層用塗工液を、前記中間層上に塗布、130℃10分間乾燥し、膜厚0.25μmの電荷発生層を形成した。次に、下記構造式(IX)の電荷輸送物質8重量部、ポリカーボネート樹脂(Z-200;三菱ガス化学社製)10重量部、シリコンオイル(KF-50;信越化学工業社製)0.02重量部をテトラヒドロフラン85重量部に溶解し、電荷輸送層用塗工液を作成した。こうして得られた電荷輸送層用塗工液を前記電荷発生層上に塗布し、130℃、20分間乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、実施例1の電子写真感光体を得た。

【化9】



【0036】実施例2および3

実施例1において、ジスアゾ顔料として例示化合物

20 (1)-29および(1)-30を用いた以外は実施例1と同様にして実施例2および3の電子写真感光体を作成した。

【0037】比較例1

実施例1において、電荷発生層をτ型無金属フタロシアニンを含有する塗工液のみにより形成した以外は実施例1と同様にして比較例1の電子写真感光体を作成した。

【0038】比較例2

実施例1において、電荷発生層を例示化合物(1)-24のジスアゾ顔料を含有する塗工液のみにより形成した以外は実施例1と同様にして比較例2の電子写真感光体を作成した。

【0039】比較例3および4

実施例2および3において、電荷発生層を例示化合物(1)-29および(1)-30のジスアゾ顔料を含有する塗工液のみにより形成した以外は実施例2および3と同様にして比較例3および4の電子写真感光体を作成した。

【0040】以上のようにして得られた電子写真感光体を、EPA-8100(川口電気製作所製)を用い、ダイナミックモードにて静電特性を評価した。まず、感光体に-6kVのコロナ放電を5秒間行い負帯電した後、暗減衰させ、表面電位が-800Vになったときにバンドパスフィルターを用いて500nm、600nm、700nm、780nmにそれぞれ分光した光を露光して、表面電位が-400Vに光減衰するに必要な露光量E1/2(μJ/cm²)を測定した。評価結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

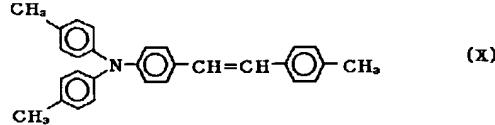
	半導光量E 1/2(μJ/cm²)			
	500nm	600nm	700nm	780nm
実施例1	0.34	0.24	0.31	0.29
実施例2	0.39	0.30	0.35	0.34
実施例3	0.40	0.30	0.37	0.34
比較例1	2.53	0.54	0.51	0.45
比較例2	0.27	0.19	0.75	*
比較例3	0.30	0.22	0.86	*
比較例4	0.30	0.22	0.90	*

*光減衰せず

【0042】実施例4

まず、実施例1と同様にしてアルミ板上に中間層を形成した。次に、ブチラール樹脂（エスレックBL-1；積水化学社製）3重量部をシクロヘキサン150重量部に溶解し、これに例示化合物（1）-24のジスアゾ顔料3.5重量部とτ型無金属フタロシアニン3.0重量部加え、ボールミルにより120時間分散した。さらにシクロヘキサン300重量部を加え3時間分散を行ない、電荷発生層用塗工液を作成した。こうして得られた電荷発生層用塗工液を、前記中間層上に塗布、130°C 10分間乾燥し、膜厚0.25μmの電荷発生層を形成した。次に、下記構造式(X)の電荷輸送物質8重量部、ポリカーボネート樹脂（Z-200；三菱ガス化学社製）10重量部、シリコンオイル（KF-50；信越化学工業社製）0.002重量部をテトラヒドロフラン85重量部に溶解し、電荷輸送層用塗工液を作成した。こうして得られた電荷輸送層用塗工液を前記電荷発生層上に塗布し、130°C、20分間乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、実施例4の電子写真感光体を得た。

【化10】



【0043】実施例5および6

実施例4において、ジスアゾ顔料として例示化合物（1）-29および（1）-30を用いた以外は実施例4と同様にして実施例5および実施例6の電子写真感光*50

*体を作成した。

【0044】実施例7

実施例4において、電荷発生層を次のようにして形成した以外は実施例4と同様にして実施例7の電子写真感光体を作成した。まず例示化合物（1）-24のジスアゾ顔料3.5重量部とτ型無金属フタロシアニン3.5重量部をボールミルに入れ、4時間乾式ミリングを行なった。次に、ブチラール樹脂（エスレックBL-1；積水化学社製）3重量部をシクロヘキサン150重量部に溶解した溶解液を加え、ボールミルにより72時間分散した。さらにシクロヘキサン300重量部を加え3時間分散を行ない、電荷発生層用塗工液を作成した。こうして得られた電荷発生層用塗工液を、前記中間層上に塗布、130°C 10分間乾燥し、膜厚0.25μmの電荷発生層を形成した。

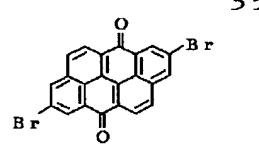
【0045】比較例5

実施例4において、例示化合物（1）-24のジスアゾ顔料の代わりに下記構造式(XI)に示す多環キノン顔料を用いた他は実施例4と同様にして比較例5の電子写真感光体を作成した。

【0046】比較例6、7および8

実施例4において、例示化合物（1）-24のジスアゾ顔料の代わりに下記構造式(XII)、(XIII)および(XIV)に示すジスアゾ顔料を用いた他は実施例4と同様にして比較例6、7および8の電子写真感光体を作成した。

【化11】



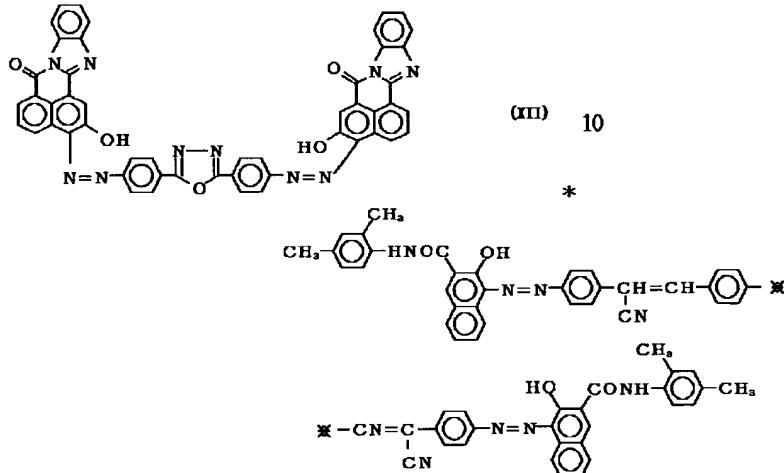
35



* 【化13】

36

【化12】

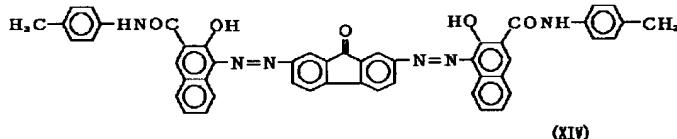


(xii) 15

*

(XII)

【化14】



(xiv)

以上のようにして得られた実施例4～7および比較例5

～8の電子写真感光体について、実施例1と同様にして※

* 静電特性を評価した。結果を表3に示す。

【表3】

	半露光量E 1/2(μJ/cm²)			
	500nm	600nm	700nm	780nm
実施例4	0.35	0.26	0.29	0.25
実施例5	0.37	0.29	0.36	0.30
実施例6	0.40	0.30	0.35	0.32
実施例7	0.34	0.26	0.29	0.25
比較例5	0.42	0.60	0.58	0.53
比較例6	0.58	0.66	0.58	0.54
比較例7	0.68	0.57	0.56	0.51
比較例8	0.60	0.54	0.55	0.51

【0047】実施例8、9および10

φ80mmのアルミニウムシリンダー上に、実施例4、5および6と同様にして中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次形成して、実施例8、9および10の電子写真感光体を作成した。

【0048】比較例9、10および11

φ80mmのアルミニウムシリンダー上に、比較例5、6および7と同様にして中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次形成して、比較例9、10および11の電子写真感光体を作成した。

【0049】以上のようにして得られた実施例8、9および10、比較例9、10および11の電子写真感光体を除電光源として650nm以上の中性光をカットしたハロ*

* ゲンランプを装着したデジタル複写機（イマジオMF530；リコー製）に装着し、電子写真特性を評価した。帶電電圧、レーザー光量（波長780nm）および除電光量は、それぞれの電子写真感光体を装着したときに帶電電位（Vd）、露光後電位（V1）、除電後電位（Vr）がそれぞれ-850V、-130V、-50V程度となるように調整した。このように調整したデジタル複写機を用い、初期の帶電電位（Vd）、露光後電位（V1）、除電後電位（Vr）および2,000枚連続コピー後の帶電電位（Vd）、露光後電位（V1）、除電後電位（Vr）を測定した。結果を表4に示す。

【表4】

	初期			2000枚コピー後		
	Vd(-V)	Vl(-V)	Vr(-V)	Vd(-V)	Vl(-V)	Vr(-V)
実施例8	850	130	50	830	135	55
実施例9	850	130	55	835	135	60
実施例10	850	135	50	830	140	60
比較例9	855	130	50	825	190	85
比較例10	845	135	50	790	160	70
比較例11	845	130	45	770	120	45

【0050】実施例11

まず、実施例1と同様にして75μm厚のアルミ蒸着PET上にCM-8000からなる中間層(膜厚0.1μm)を作成した。次に、τ型無金属フタロシアニン1重量部、例示化合物(1)-24のジスアゾ顔料1重量部とテトラヒドロフラン100重量部をサンドミルで2時間分散し、この分散液と前記構造式(IX)に示す電荷輸送物質7重量部とポリカーボネート樹脂(Z-200:三菱瓦斯化学社製)10重量部をテトラヒドロフラン100重量部に溶解した液を混合し、感光層塗布液を作成した。こうして得られた感光層塗布液を前記中間層上に塗布し、130°C 15分間乾燥して膜厚20μmの感光層を形成し、実施例11の電子写真感光体を得た。

【0051】実施例12, 13

*実施例11におけるジスアゾ顔料を例示化合物(1)-29、(1)-30にかえた以外は、実施例11と同様にして実施例12、13の電子写真感光体を作成した。

【0052】比較例12, 13

実施例11におけるジスアゾ顔料を前記構造式(XI)、(XIII)に示すジスアゾ顔料にかえた以外は、実施例11と同様にして比較例12、13の電子写真感光体を作成した。

【0053】このようにして得られた実施例11~13、比較例12および13の電子写真感光体をコロナ放電電圧を+7kVに、さらに評価する電位をプラスにして以外は実施例1と同様にして静電特性を評価した。評価結果を表5に示す。

* 【表5】

	半減露光量E1/2(μJ/cm²)			
	500nm	600nm	700nm	780nm
実施例11	0.35	0.34	0.34	0.31
実施例12	0.42	0.39	0.40	0.35
実施例13	0.43	0.40	0.39	0.36
比較例12	0.73	0.63	0.60	0.61
比較例13	0.85	0.85	0.62	0.61

【0054】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の電子写真感光体は可視域から近赤外域まで広域な波長域にわたりパンクロかつ極めて高感度なものであると同様に50面図である。

※時に、連続使用時の電位安定性も優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

41

【図2】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

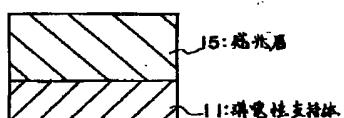
【図3】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

42

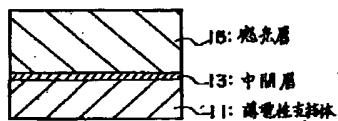
【図4】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

【図5】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

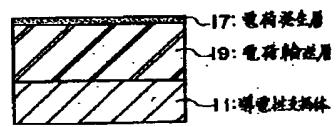
【図1】



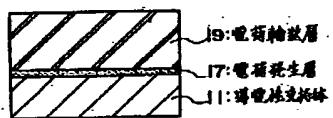
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

